2017 アルミニウム合金への亜鉛置換処理とめっきの密着性

Zincate Treatment and Adhesion of Electroless Nickel-phosphorus Plating on 2017 Aluminum Alloy

村上 浩二·日野 実·水戸岡 豊

# Koji MURAKAMI, Makoto HINO and Yutaka MITOOKA

キーワード アルミニウム / 亜鉛置換 / 無電解めっき / 密着強度KEY WORDS Aluminum / Zincate treatment / Electroless plating / Adhering strength

# 1 はじめに

Al とその合金は、大気中の酸素によって緻密で強固 な不動態酸化皮膜を表面に形成するため、基板表面に 形成されるめっき皮膜の密着性を確保するための前処 理が重要となる。一般には、Zn と Al との置換反応を 利用した前処理(亜鉛置換処理)を行い、亜鉛皮膜上に めっきが施される。

著者らは、これまでに1050AIについて、亜鉛置換処 理条件が無電解 Ni-P めっき皮膜と基板との密着強度 に与える影響を調査し、余剰に置換析出した Zn は、 その後の無電解めっき時に過剰の水素ガスを発生させ、 めっき皮膜と基板との界面における不結合部の発生を もたらすことを示した<sup>1)</sup>。1050AIに対する亜鉛置換皮 膜の最適な厚さは約 10 nm と考えられ、これを得るた めにはFeを添加した亜鉛置換液による2回処理が有効 である<sup>23)</sup>。

一方、添加元素を多く含む Al 合金では、亜鉛置換皮 膜の形成過程が上記と異なると予想される。ここでは、 Al よりも貴な元素である Cu を主に含む 2017Al 合金に 対して、基板表面に形成される亜鉛置換皮膜の形成過 程、ならびに無電解 Ni-P めっきを行った場合の皮膜/ 基板界面構造について報告する。

#### 2 実験方法

基板には JIS A2017P-T3 圧延材を使用した。圧延方 向を長手方向として、基板を 30×10 mm に切断した後、 その片面に耐水研磨紙ならびにダイアモンド研磨粒を 用いて鏡面仕上げを施し、既報<sup>20</sup>の条件で硝酸-フッ酸 による酸洗に続き、亜鉛置換処理を行った。ここで、 水酸化ナトリウム水溶液に酸化亜鉛を溶解させたもの を基本亜鉛置換液<sup>4)</sup>として使用するとともに、これに Fe 錯イオン(日本表面化学(株)製 ベースF, ベースR) を Zn: Fe = 40:1(原子比)となる様に調整した Fe 添加 亜鉛置換液を用いた。表面・断面評価用試料は、1 回 ならびに2回亜鉛置換処理を 30 s 行った基板に対して、 無電解 Ni-P めっき(日本カニゼン製 SD200-1, A)を 363 K において 30 s 行った。

基本ならびに Fe 添加亜鉛置換液による 1,2 回処理を 行った基板に対して、上記の無電解 Ni-P めっきを 5.4 ks 行い、これに 30 μm の電解 Cu めっきを施した後、 既報<sup>11</sup>の要領で90°剥離試験を行い、めっき皮膜と基板 との密着強度を測定した。剥離面に対して、電子プロ ーブマイクロアナライザ(JEOL 製 JXA-8100)を用い て表面観察・分析を行った。

亜鉛置換処理を行った基板について、冷陰極電界放 出型走査電子顕微鏡(日立製 S-4700)を用いて表面形 態を観察するとともに、熱陰極電界放出型 Auger 電子 分光装置(JEOL 製 JAMP-7830F)を用いて、分析領域 150×150 µm で Ar イオンエッチングによる深さ方向 の濃度変化を測定した。エッチング速度は、SiO<sub>2</sub>換算 で 10 nm/ks である。無電解 Ni-P めっき皮膜と基板と の界面構造評価に対しては、クロスセクションポリッ シャ (JEOL 製 SM-09010)を用いて作製した試料を、 FE-SEM を用いて観察した。

### 3 結果と考察

図1は、90°剥離試験によって求めた密着強度である。 無処理のものに比べて、基本液による亜鉛置換処理を 行ったものでは、密着強度が数倍に増加した。一方、 Fe 添加液を用いた場合の密着強度は無処理材と比較 して2桁以上高く、特に2回処理を行ったものでは密 着強度がさらに高いため、剥離の際に皮膜が破断し、 測定不可となった。



図2は、上記剥離面(皮膜側)の反射電子像ならびに AI分布である。前処理の酸洗で生じた腐食孔部分にめ っき皮膜が入り込み、その部分が皮膜側で凸形状とし て観察される。基本液の場合(図2(a)-(d))、AIならび に Cu はこの凸部で検出されるのみで、その他の平坦 部では検出されない。Fe 添加液を用いた場合(図 2(e)-(h))、AI は平坦部でも検出され始めるとともに、 基板側表面では基板の延性破壊を示すディンプル模様 が観察された(図3(a))。図3(b)は、剥離面の皮膜側で EPMA 定量分析を行った結果のAI 濃度、図3(c)は基 板側のNi 濃度である。皮膜側のAI 濃度は、Fe 添加液 による処理、即ち高い密着強度が得られた場合で特に 高い値を示すのに対し、基板側のNi 濃度は処理条件に よる変化が小さい。さらに、Fe 添加液の場合には2回 処理によって密着強度が増加する一方、基板側のNi 濃度が減少することは、めっき皮膜と基板との界面強 度の上昇に伴い、界面での破壊から基板側での延性破 壊へと破壊形態が移行したことを示す。



図2 剥離面(皮膜側)の組成像ならびに Al 分布



図3 剥離面の二次電子像ならびに定量分析値

図4は、亜鉛置換表面の深さ方向濃度変化である。 基本液による2回処理の場合(図4(a))、Znは表面から約20nmの部分まで存在するのに対して、Fe添加液の場合(図4(b))では、亜鉛置換皮膜と基板との界面に Fe が濃化し、Zn は最表面数 nm の領域に存在する。既 報の 1050Al において、亜鉛置換皮膜の厚さが約 10 nm の時に、めっき皮膜と基板との間で高い密着強度が得 られたのと同様、2017Al 合金についても、薄い亜鉛置 換皮膜を得ることがめっき皮膜の密着強度を向上させ るために重要である。



図5は、無電解Ni-Pめっき後の断面二次電子像である。基本液による2回処理の場合(図5(a))、めっき 皮膜と基板との間に1050Alの場合に見られた顕著な 空隙は存在しない。Fe添加液による2回処理の場合(図 5(b))も同様であるが、めっき皮膜と基板との界面に介 在する層の状態が異なっており、密着強度との関係を 論ずる上では、今後この界面についての詳細な検討が 必要である。



図5 無電解 Ni-P めっき後の断面二次電子像

### 4 まとめ

2017AI 合金への無電解 Ni-P めっきについて、亜鉛置 換処理無しならびに基本液による処理では十分な密着 強度が得られない。Fe 添加液による 2 回処理で約数 nm の亜鉛置換皮膜を形成させると、基板とめっき皮膜との 界面強度が急激に増加し、剥離時の破壊形態は基板の 延性破壊へ移行する。界面の強度をめっき皮膜と基板と の間に存在する空隙のみで議論することは困難であり、 界面を構成する層について詳細な調査が必要である。

### 参考文献

 村上浩二,日野実ら:第110回 軽金属学会 講演 発表概要集,299 (2006)

 村上浩二,日野実ら:第108回 軽金属学会 講演 発表概要集,269 (2005)

 オ上浩二,日野実ら:第109回 軽金属学会 講演 発表概要集,143 (2005)

4) 安住和久, 瀬尾真浩: 表面技術, 47, 6, 529 (1996)